



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q76264

Osamu KYONO, et al.

Appln. No.: 10/602,825

Group Art Unit: 1775

Confirmation No.: 9490

Examiner: Unknown

Filed: June 25, 2003

For: RESIN COMPOSITION FOR FORMING SHEETS FOR INK PRINTING AND SHEET
FOR INK PRINTING

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are certified copies of Japanese Patent Applications Nos. 2002/187929
and 2003/058131, the priority documents on which claims to priority was made under 35 U.S.C.

§ 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority
documents.

Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

J. Frank Osha
Registration No. 24,625

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japanese Patent Application No. 2002/187929
Japanese Patent Application No. 2003/058131

Date: October 20, 2003

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

Kyono et al
App'n 10/322,825
Filed 6/28/03
76264
10f2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 6 月 2 7 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 1 8 7 9 2 9
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 1 8 7 9 2 9]

出 願 人
Applicant(s): 住 化 プ ラ ス テ ッ ク 株 式 会 社

2 0 0 3 年 9 月 1 9 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 7 7 5 8 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 JA02053

【提出日】 平成14年 6月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B41M 05/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市北袖 2 番 1 住化プラスチック株式会社
内

【氏名】 興野 攝

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市北袖 2 番 1 住化プラスチック株式会社
内

【氏名】 山田 武

【特許出願人】

【識別番号】 597075823

【氏名又は名称】 住化プラスチック株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 141624

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0115185

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 印刷用シート

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

インクを受理する面にインク受理層が構成されている印刷用シートであって、該インク受理層は、インク用溶剤に可溶性の樹脂（A）30～90重量%と、インク用溶剤に不溶性の樹脂（B）70～10重量%とからなる樹脂組成物によって構成される層であることを特徴とする印刷用シート。

【請求項 2】

インク用溶剤に可溶性の樹脂（A）が、スチレン系樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載の印刷用シート。

【請求項 3】

インク用溶剤に不溶性の樹脂（B）がオレフィン系樹脂であることを特徴とする請求項 1 あるいは 2 記載の印刷用シート。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の印刷用シートであって、少なくとも一方の表面に形成された粘着剤からなる層、および前記粘着剤からなる層の上に重ねられた剥離紙を有することを特徴とする印刷用シート。

【請求項 5】

請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の印刷用シートであって、インク受理層と支持層とを含む構成からなり、該支持層内に繊維基材を含むことを特徴とする印刷用シート。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の非水系インクジェットプリンタ用印刷用シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、印刷用シートに関するが、なかでも、インクジェットプリンタ用印刷用シートに関する。とりわけ、非水系の溶剤系インクが用いられている溶剤系インクジェットプリンタ用印刷用シートに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

溶剤系インクジェットプリンタは、近年、耐候性や耐水性の点で優れるため屋外広告・看板用途において急速に広がっている。

溶剤系インクジェットプリンタ用印刷用シートとしては、例えば特開平10-250218に示されているような、支持体上にインク用溶剤に可溶なポリマーの溶液を塗工するというものが知られている。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような印刷用シートでは、インクジェットプリンタによる印刷を行う際に、インクによってインク受理層が溶解し、にじみを生じるという問題があった。

上記従来の印刷用シートの問題点に鑑みて、本発明の目的は、溶剤系インクジェットプリンタにて印刷を行う際に、インクの溶解とにじみの抑制された印刷用シートを提供することにある。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、前期課題を解決すべく鋭意検討した結果、印刷用シートのインク受理層にインク用溶剤に可溶性の樹脂とインク用溶剤に不溶性の樹脂の両方からなる樹脂組成物によって構成させしめることにより、所期の目的を達成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の印刷用シートは、インクを受理する面にインク受理層が構成されている印刷用シートであって、該インク受理層は、インク用溶剤に可溶性の樹脂（A）30～90重量%と、インク用溶剤に不溶性の樹脂（B）70～10

重量%とからなる樹脂組成物によって構成される層であることを特徴とするものである。

上記印刷用シートは、インクの吸収性に優れるインク用溶剤に可溶性の樹脂（A）とインク用溶剤に対しての耐性に優れるインク用溶剤に不溶性の樹脂（B）とを含むインク受理層を有する。これにより、インクの吸収性とにじみの抑制効果とを両立する印刷用シートとすることができる。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明の印刷用シートは、インクを受理する面にインク受理層が構成されている印刷用シートであって、該インク受理層は、インク用溶剤に可溶性の樹脂（A）30～90重量%と、インク用溶剤に不溶性の樹脂（B）70～10重量%とからなる樹脂組成物によって構成される層であることを特徴とするものである。

【0006】

〔溶剤に可溶性の樹脂（A）〕

本発明におけるインク用溶剤に可溶性の樹脂（A）としては、インク用溶剤によって溶解されるものであればよく、その条件を満たすものであれば限定しない。

一般にインクの溶剤としては、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ブチルセロソルブやエチルセロソルブなどのセロソルブ類、エステル類の一部であるがジエチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどのセロソルブアセテート類などが用いられている。

また、現在、多くの溶剤系インクジェットプリンタにおいては、インクの溶剤としてはセロソルブアセテート類が用いられている。よって、インク受理層が、セ

ロソルブアセテートに対して可溶性の樹脂と不溶性の樹脂とからなる樹脂組成物によって構成される印刷用シートは、多くの溶剤系インクジェットプリンタにおいて優れた印刷適性を示すため、本発明の実施態様としては好ましい。

【0007】

[可溶性および不溶性の判定方法]

インク用溶剤に可溶性な樹脂とは、以下の方法において判別可能である。J I S - K 7 1 1 4 の方法において、対象とする溶剤に対して樹脂の試料を 23℃ の環境下において 7 日間浸漬したのちの重量減少が 10% 以上であれば可溶性であると判断できる。

【0008】

[可溶性および膨潤性樹脂の例]

インク用溶剤がセロソルブアセテートであった場合、インク用溶剤に可溶性の樹脂 (A) の例としては、以下のものが挙げられる。

ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレン、ポリ p -メチルスチレン、エチレン-スチレンランダム共重合体などの芳香族ビニル化合物を繰り返し単位に有するスチレン系樹脂、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ABS樹脂、などである。

また、インク用溶剤に可溶性の樹脂を架橋することにより、溶剤浸漬後の重量減少を低下させたものは、インクの溶剤によって溶解はしないものの膨潤するため、インクの受容性としてはインク用溶剤に可溶性の樹脂と変わらないものとなる。このようなインク用溶剤に可溶性の樹脂に架橋などの処理を施したのもインク用溶剤に可溶性の樹脂に含まれるものとする。

【0009】

[溶剤に不溶性の樹脂 (B)]

インクの溶剤がセロソルブアセテートであった場合、インク用溶剤に不溶性の樹脂 (B) の例としては、以下のものが挙げられる。

高密度ポリエチレン (HDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、直鎖状超低密度ポリエチレン (VLDPE) などのポリエチレン (PE)、ホモポリプロピレン、ブロック共重合ポリプロピレン、ランダム共重合ポリプロピレンなどのポリプロピレン (PP)、エチレン-プロピレン共重合体、アイオノマー樹脂、酢酸ビニル含有量が30重量%未満のエチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA)、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体 (EMAA)、アクリル酸メチル含有量が30重量%未満のエチレン-アクリル酸メチル共重合体 (EMA)、メタクリル酸メチル含有量が30重量%未満のエチレン-メタクリル酸メチル共重合体 (EMMA)、変性ポリオレフィン (たとえば、オレフィン類の単独または共重合体などとマレイン酸やフマル酸などの不飽和カルボン酸、酸無水物、エステルもしくは金属塩などとの反応物など) など、のオレフィン系樹脂、6-ナイロン、6, 6-ナイロンなどのポリアミド樹脂、3フッ化塩化エチレン樹脂、4フッ化エチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂などのフッ素樹脂、ポリアセタール樹脂、などである。

【0010】

[配合]

本発明において、インクを受理する面に設けられたインク受理層は、インク用溶剤に可溶性の樹脂 (A) 30～90重量%と、インク用溶剤に不溶性の樹脂 (B) 70～10重量%とからなる樹脂組成物によって構成されている。インクの吸収性の観点からは、インク用溶剤に可溶性の樹脂 (A) の含有量は、30重量%以上であることが必要であり、さらには40重量%以上であることが好ましい。また、インクのにじみの抑制の観点からは、インク用溶剤に不溶性の樹脂 (B) の含有量は、10重量%以上であることが必要であり、さらには30重量%以上であることが好ましい。

【0011】

[配合その他]

本発明のインク受理層を構成する樹脂組成物は、インク用溶剤に可溶性の樹脂（A）30～90重量%と、インク用溶剤に不溶性の樹脂（B）70～10重量%を含有しているが、本発明の目的が阻害されない限りにおいて、他の添加剤や樹脂などを含んでいても構わない。

添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料などの着色剤、相溶化剤、帯電防止剤、などが挙げられる。

また、インク用溶剤に可溶性の樹脂（A）は、2種類以上の可溶性樹脂を含んでいてもよく、インク用溶剤に不溶性の樹脂（B）についても同様に2種類以上の不溶性樹脂を含んでいてもよい。

【0012】

[インク受理層]

インク受理層の厚みは、インクの吸収性の観点からは、5～200 μm であることが好ましく、さらに好ましくは30～100 μm である。

また、本発明の印刷用シートは、インク受理層のみの単層構成であってもよく、また、インク受理層と支持層とからなる2層構成であってもよい。溶剤系インクにより印刷後にシートが膨潤し波打った状態となること（コックリング）を抑制するためにも、インク用溶剤に不溶性の樹脂からなる支持層とインク受理層とからなる構成であることは好ましい。

インク受理層と支持層およびその間に設けられた接着層の3層からなる構成は、シートの剥離が起りにくいことから好ましく用いられる。

【0013】

[インク受理層の製造方法]

本発明の印刷用シートの製造方法は特に限定されないが、例えば、次の方法によって製造される。例えば、インク受理層を構成する、インク用溶剤に可溶性の

樹脂（A）とインク用溶剤に不溶性の樹脂（B）とを混合し、必要に応じて、各種安定剤、滑剤、アンチブロッキング剤、顔料等の各種添加剤を、例えばリボンブレンダー、スーパーミキサー、バンバリーミキサー、1軸あるいは2軸押出機などの通常の混合・混練機によって混合・混練して樹脂組成物を得ることができる。

このようにして得られた樹脂組成物を用いて、例えば、Tダイフィルム成形法、カレンダー加工法、インフレーションフィルム成形法など通常の積層フィルムを得る押出成形法を用いて行うことができる。特に多層押出製膜により、インク受理層と支持層とを、場合によっては接着層をも同時に製膜し、印刷用シートとする方法は、生産性に優れるため特に好ましい。特にTダイキャスト法が多層化しやすいため好ましく用いられる。また、5 m以上の広幅の印刷用シートを製造する場合は、押出幅の変更が容易なインフレーション法が好ましい。

【0 0 1 4】

[粘着剤／剥離紙]

本発明の印刷用シートの少なくとも一方の表面に、粘着剤からなる層を形成することにより粘着性を付与することができる。粘着剤からなる層が設けられる場合には、通常、更にその上に剥離紙が重ねられる。印刷用シートに形成する粘着剤および剥離紙については特に限定されない。粘着剤は一般に知られている粘着剤を用いることができ、例えば、アクリル系粘着剤、ビニルエーテル系粘着剤、ゴム系粘着剤などが挙げられる。また、剥離紙としては、一般には紙上に離形剤を塗布したものが用いられるが、紙の代わりにポリエチレンテレフタレートなどの樹脂フィルムを用いたものでもよい。

【0 0 1 5】

粘着剤からなる層を設ける方法は特に限定されず、本技術分野で通常使用される方法を適用することができ、例えばダイレクトグラビア、リバースグラビア、マイクログラビア、2本ロールビートコート、ボトムフィード3本リバースコートなどのロールコーティング法、ドクターナイフ法、ダイコート法、ディップコ

ート法、バーコーティング法、及びこれらの組み合わせなどの方法を適用することができる。剥離紙は、粘着剤からなる層の形成に連続して貼り合わせる方法で積層することが好ましい。また、転写法を用いて粘着剤からなる層および剥離紙を形成することも可能である。転写法とは、粘着剤を塗工した剥離紙を該粘着剤の層が一方の基材に接するように重ねて圧することにより、粘着剤からなる層と剥離紙を基材に積層するという方法である。

【0016】

本発明の印刷用シートの表面に粘着剤からなる層を形成する場合、印刷用シートの表面の濡れ指数が 35 dyne/cm 以上となるように表面処理をすることにより、粘着剤の優れた定着性を達成することができる。表面処理の方法としては例えば、コロナ処理、フレームプラズマ処理、オゾン処理、電子線照射処理、アンカー処理などが挙げられる。特に、コロナ放電処理を好ましく適用することができるが、これに限定されるものではなく、また、これらの方法を組み合わせて用いることも可能である。

【0017】

[支持層]

本発明の印刷用シートにおける支持層は特に限定されない。樹脂、繊維基材、金属、セラミックスなど材質のシート状物を用いることができる。

支持層の厚みは特に限定されないが、コンバーティング性の観点からは、 $10\sim 1000\mu\text{m}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $40\sim 500\mu\text{m}$ である。

支持層に樹脂のシートを用いる構成は、生産性の点で特に好ましく用いられる。また、支持層に繊維基材を含む構成は、引張強度の点で特に優れるため、支持層に繊維基材を含む本発明の印刷用シートは広幅用途や屋外向け用途に対して特に好ましい実施態様である。

【0018】

本発明における繊維基材としては、木綿、絹、麻、羊毛などの天然繊維、レーヨン、アセテートなどの再生または半合成繊維、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ナイロン6、ナイロン6,6等のポリアミド樹脂、ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、アルミナ繊維、炭素繊維などの合成繊維の単独、混紡あるいは混織による織物、編物または不織布であり、特に限定されない。

【0019】

上記印刷用シートを作成する方法は、インク用溶剤に可溶性の樹脂（A）30～90%と、インク用溶剤に不溶性の樹脂（B）70～10%とからなる樹脂組成物によって構成されるインク受理層を有するシートと、もう一方のシート（C）との間に該繊維基材を配設した後、熱により圧着融着させる方法、インク用溶剤に可溶性の樹脂（A）30～90%と、インク用溶剤に不溶性の樹脂（B）70～10%とからなる樹脂組成物によって構成されるインク受理層を有するシート、上記繊維基材、もう一方のシート（C）のそれぞれが接する面に接着剤を塗布した後、圧着接着させる方法、あるいは、両方法を併用する方法などが挙げられる。

【0020】

上記シート（C）は、単層のものでもよく、多層構成の積層シートであってもよく、表面処理がしてあるものでもよい。本発明の印刷用シートであれば、両面に印刷を施すことが可能となり好ましい。

【0021】

[押出ラミネート]

また、インク用溶剤に可溶性の樹脂（A）およびインク用溶剤に不溶性の樹脂（B）に熱可塑性樹脂を選定し、インク受理層をTダイキャスト法などの押出製膜により作成する場合、上記繊維基材とインク受理層とを押出ラミネート法によってインク受理層の製膜と同時に積層する方法により作成することも可能である。

。この方法は工程を簡略化できるため好ましい。

【0022】

【発明の効果】

本発明によれば、インクの吸収性とにじみ抑制の效果に優れた印刷用シートを提供することができる。

本発明の印刷用シートは、インクジェットプリンタ用の印刷用シートとして良好に用いることができる。特に、溶剤系インクジェットプリンタ用の印刷用シートとして良好に用いられる。同様に非水系のプリンタである油性インクジェットプリンタ、マイルド溶剤タイプの溶剤系インクジェットプリンタにても良好に用いられる。

【0023】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

【0024】

〔実施例1〕

インク用溶剤に可溶性の樹脂（A）として、ゴム変性ポリスチレン（軟質成分粒子の含有量20.8重量%、メルトフローレート3.2g/10分）を75重量部、インク用溶剤に不溶性の樹脂（B）として、直鎖状低密度ポリエチレン（メルトフローレート0.8g/10分、密度0.925g/cm³）を20重量部、および、エチレンーメチルメタクリレート共重合体（メタクリレート単位の含有量38重量%）を30重量部、相溶化剤としてスチレンーイソプレنبロック共重合体10重量部を含有する樹脂組成物からなるペレット（1）を作成した。

上記ペレット（1）90重量%と白色顔料として酸化チタンマスターバッチ1

0 重量%を混合したものを原料とし、単軸押出機を備えたTダイキャスト装置を用いて押出製膜することで、厚み110 μm の単層のシートを製造した。

【0025】

[比較例1]

インク受理層原料をゴム変性ポリスチレン（軟質成分粒子の含有量20.8重量%、メルトフローレート3.2 g/10分）とし、支持層原料を実施例で用いたペレット（1）90重量%と白色顔料として酸化チタンマスターバッチ10重量%を混合したものとして、インク受理層と支持層の2層からなる印刷用シートを作成した。実施例1と同様の単軸押出機を備えたTダイキャスト装置を用いて、2層共押出にて印刷用シートを製造した。インク受理層の厚みは30 μm であり、支持層の厚みは80 μm であった。

【0026】

[比較例2]

インク受理層原料をエチレン-メチルメタクリレート共重合体（メタクリレート単位の含有量18重量%）とした以外は、比較例1と同様にして、インク受理層と支持層の2層からなる印刷用シートを作成した。インク受理層の厚みは30 μm であり、支持層の厚みは80 μm であった。

【0027】

[印刷評価試験]

作成したシートに対して、溶剤系インクジェットプリンタであるラミレスPJ-1304NX（武藤工業製、インクの溶剤：セロソルブアセテート）を用いて印刷を行った。

（1）インク吸収性

ブラック、シアン、マゼンタ、イエローの各色をベタ印字し、その部分の吸収性および乾燥性を評価した。

○：印刷直後のインク浮きが全くなく、指で触れても汚れない。

△：印刷直後に指で触れると若干汚れるが、実用上問題のないレベルである。

×：印刷直後に指で触れると汚れる。また、印刷中にインクヘッドなどとの擦れにより印刷面が乱れる。

(2) にじみ

ブラック、シアン、マゼンタ、イエローの各色を文字の大きさを変えて印字し、その部分のにじみの度合を評価した。

○：最小の字（2mm角）も問題なく読める状態。

△：最小の字（2mm角）の字を読むのは難しいが、判読可能なレベル。

×：最小の字（2mm角）の字が判読不能。

(3) コックリング

ブラック、シアン、マゼンタ、イエローの各色をベタ印字し、その部分のコックリングの度合を評価した。

○：印刷後のシートの変形が全くない。

△：印刷後のシートが若干変形しているが、実用上問題のないレベルである。

×：印刷後のシートが大きく波打っている。

【0028】

表1よりわかるように、実施例1は、比較例に比べてインク吸収性に優れ、にじみおよびコックリングの状態も抑制されている。このことより、実施例の印刷用シートは、印刷用シートとしての特性をバランスよく満たしていることが明らかである。

【表 1】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
樹脂組成物	PS / LLDPE / EMMA	PS	EMMA
インク吸収性	○	○	×
にじみ	△	×	×
コックリング	△	×	○

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

インクの溶解とにじみの抑制された印刷用シートを提供する。

【解決手段】

インクを受理する面にインク受理層が構成されている印刷用シートであって、該インク受理層は、インク用溶剤に可溶性の樹脂（A）30～90重量%と、インク用溶剤に不溶性の樹脂（B）70～10重量%とからなる樹脂組成物によって構成される層であることを特徴とする印刷用シート。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 1 8 7 9 2 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 7 0 7 5 8 2 3]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 7 年 5 月 3 0 日

[変 更 理 由]

新 規 登 録

住 所

東 京 都 中 央 区 新 川 二 丁 目 2 7 番 1 号

氏 名

住 化 プ ラ ス テ ッ ク 株 式 会 社